

TRAITE COOPERATION EN MATIL. ... DE BREVETS

•	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL
PCT	Destinataire:
NOTIFICATION D'ELECTION (règle 61.2 du PCT)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE
Date d'expédition (jour/mois/année) 27 janvier 2000 (27.01.00)	en sa qualité d'office élu
Demande internationale no PCT/FR99/01210	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071
Date du dépôt international (jour/mois/année) 21 mai 1999 (21.05.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 26 mai 1998 (26.05.98)
Déposant	
HEDOUIN, Catherine etc	· •
1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite: X dans la demande d'examen préliminaire international international le: 22 décembre 1	
2. L'élection X a été faite n'a pas été faite avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date à la règle 32.2b).	e de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse Fonctionnaire autorisé

Jean-Marie McAdams

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

		•		
	•			
·				
				2.0
				`
				<i>b</i>
				<i>20</i> 2
- 0				

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071	POUR SUITE voir la notification de trans (formulaire PCT/ISA/220) (mission du rapport de recherche internationale et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n°	Date du dépôt international (jour/mois/année)	(Date de priorité (la plus ancienne)
		(jour/mois/année)
PCT/FR 99/01210	21/05/1999	26/05/1998
Déposant		
RHODIA CHIME.et.al.		
	onale, établi par l'administration chargée de la re	
deposant conformement à l'article 18. Un	e copie en est transmise au Bureau internationa	al.
Ce rapport de recherche internationale co	omprend3feuilles.	
X II est aussi accompagné d	d'une copie de chaque document relatif à l'état d	de la technique qui y est cité.
1. Base du rapport		
	recherche internationale a été effectuée sur la b éposée, sauf indication contraire donnée sous le	
la recherche international	e a été effectuée sur la base d'une traduction de	e la demande internationale remise à l'administration.
	<mark>es de nucléotides ou d'acides aminé</mark> s divulgu effectuée sur la base du listage des séquences	uées dans la demande internationale (le cas échéant) ·
1 —	e internationale, sous forme écrite.	
déposée avec la demand	e internationale, sous forme déchiffrable par ord	dinateur.
remis ultérieurement à l'a	dministration, sous forme écrite.	
remis ultérieurement à l'a	dministration, sous forme déchiffrable par ordina	ateur.
La déclaration, selon laque divulgation faite dans la d	uelle le listage des séquences présenté par écrit lemande telle que déposée, a été fournie.	t et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la
	uelle les informations enregistrées sous forme de s présenté par écrit, a été fournie.	échiffrable par ordinateur sont identiques à celles
2. Il a été estimé que certa	ilnes revendications ne pouvaient pas faire l'	'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. Il y a absence d'unité de	e l'invention (voir le cadre II).	
4. En ce qui concerne le titre,		
X le texte est approuvé tel d	qu'il a été remis par le déposant.	
Le texte a été établi par l'	administration et a la teneur suivante:	
5. En ce qui concerne l'abrégé,		
le texte est approuvé tel d	qu'il a été remis par le déposant	
		rmément à la règle 38.2b). Le déposant peut compter de la date d'expédition du présent rapport
6. La figure des dessins à publier avec	l'abrégé est la Figure n°	
suggérée par le déposan	t.	Aucune des figures
parce que le déposant n'a	a pas suggéré de figure.	n'est à publier.
parce que cette figure ca	ractérise mieux l'invention.	

				•		Y
	4.					•
					•	•
					•	•
					Ţ	
				**		
		9				
						\(\frac{1}{2}\)
ers.						
	-		ě			
		• •				

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 B01J23/06 B01D53/56

B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 B01J B01D C01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
х	DATABASE WPI Section Ch, Week 9532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-243517 XP002091267 & JP 07 149519 A (KAWAKEN FINE CHEM CO	1-5,7,8
A	LTD), 13 juin 1995 (1995-06-13) abrégé -/	10,12,14
	*	

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
 Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée 	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 août 1999	24/08/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationa Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	e Fonctionnaire autorisé
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Zuurdeeg, B

1

	•		•
			•
		4:	
·			
		<i>₹</i>	
	- -		
		•	



CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 8, 26 août 1991 (1991-08-26)	Catégorie	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no, des revendications visées
26 août 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method" XP002091651 A abrégé & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl204" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1 A OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al203-ZnAl204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 A EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 LUS 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL)		identification des documents ches, avec, le cas écheant, i indication des passages pertinents	no. des revendications visees
A abrégé & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, A VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnA1204" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1 A OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area A1203-ZnA1204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 A EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1,16-20 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 A US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL)	X	26 août 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method"	1-5,7,8
& NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl204" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1 A OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al203-ZnAl204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 A EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL)	Α	N 002031031	10,12,14
G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl2O4" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1 A OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al2O3-ZnAl2O4 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 A EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 A US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL)		& NIPPON KAGAKU KAISHI,	
characterization of spinel-type high surface area Al203-ZnAl204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 A EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL)	Α	G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl2O4" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4	1-5,7,8, 10,12-15
11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 A US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL)	A	characterization of spinel-type high surface area Al203-ZnAl204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192,	10,12,
	Α	11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9	1,16-20
	Α		

1

			•
		•,	
		•	
	•		
		**	·

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

mation on patent family members

ternational Application No PCT/FR 99/01210

Patent document cited in search repo	rt	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7149519	Α	13-06-1995	NONE	
EP 0676232	 A	11-10-1995	FR 2718371 <i>F</i>	13-10-1995
			AU 699947 E	
			AU 1624595 A	26-10-1995
			BR 9501501 A	07-11-1995
			CA 2146601 A	09-10-1995
			CN 1113452 A	20-12-1995
			HU 71068 A	A 28-11-1995
		•	JP 7284662 A	31-10-1995
			US 5736114 A	07-04-1998
			US 5876681 A	02-03-1999
US 3904553	Α	09-09-1975	NONE	

į. · ·

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGEE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT

Destinataire RHODIA CHIMIE 25, quai Paul-Doumer F-92408 Courbevoie Cédex

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE OU DE LA DECLARATION

FRANCE	(règle 44.1 du PCT)				
	Date d'expédition (jour/mois/année) 24/08/1999				
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER				
R 98071	voir les paragraphes 1 et 4 ci-après				
Demande internationale n° PCT/FR 99/01210	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21/05/1999				
Déposant					
RHODIA CHIME.et.al.					
Il est notifié au déposant que le rapport de rech	nerche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.				
Dépôt de modifications et d'une déclaration					
Quand? Le délai dans lequel les modifie transmission du rapport de rec figurant sur la feuille d'accomp	cations doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de herche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes agnement.				
Où? Directement auprès du Bureau international de l'OMPI 34. chemin des Colombettes 1211 Genève 20. Suisse n° de télécopieur: (41-22)740.14.35					
Pour des instructions plus détaillées, voir le	es notes sur la feuille d'accompagnement.				
2. Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas étab à l'article 17.2)a), est transmise ci-joint.	li de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue				
de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié a					
la réserve ainsi que la décision y relative du déposant tendant à ce que le texte de désignés.	ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices				
la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune	décision: dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.				
4. Mesure(s) consécutive(s) : Il est rappelé au dépos					
Bureau international. Si le déposant souhaite évite une déclaration de retrait de la demande internatio 90 <i>bis.</i> 1 et 90 <i>bis.</i> 3, respectivement, avant l'achève	pter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le ler ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international lonale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles ment de la préparation technique de la publication internationale.				
Dans un délai de 19 mois à compter de la date de p international s'il souhaite que l'ouverture de la pha (ou même au-delà dans certains offices).	riorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire lse nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité				
de la phase nationale auprès de tous les offices de	priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture ésignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou t pas liés par le chapitre II.				

Nom et adresse postale	de l'administration chargée	de la
recherche internationale		

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Patrick Gehl

Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé



Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces demières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces demières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou a une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Solon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la damande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Quels documents dolvent/pouvent eccompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internati nale est l'anglais, la lettre di it être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.

				•

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples sulvants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

- [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51];
 "Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
- [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11];
 Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11.*
- 3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]: "Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15,16 et 17 ajoutées." ou "Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
- 4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]: "Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendiations 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Dáciaration polon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Ello doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demandeinternationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)"

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquence au regard de la traduction de la demande internationalelors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

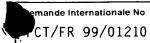
Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.



(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE	voir la notification de transr (formulaire PCT/ISA/220) e	mission du rapport de it, le cas échéant, le j	recherche internationale point 5 ci-après
R 98071	A DONNER			
Demande internationale n°	Date du dépôt inte	rnational <i>(jour/mois/année)</i>	(Date de priorité (la (jour/mois/année)	plus ancienne)
PCT/FR 99/01210	21/	05/1999	,	05/1998
Déposant				
RHODIA CHIME.et.al.				
	-			
Le présent rapport de recherche internation déposant conformément à l'article 18. Une	onale, établi par l'ad e copie en est transi	ministration chargée de la re nise au Bureau internationa	echerche internationa I.	ile, est transmis au
Ce rapport de recherche internationale co	omprend3	feuilles.		
	•	ue document relatif à l'état d	te la technique qui y	est cité.
Base du rapport			and whate was in the Co	atornationala dans la
a. En ce qui concerne la langue , la langue dans laquelle elle a été dé	recherche internatio posée, sauf indicati	nale a été effectuée sur la b on contraire donnée sous le	ease de la demande i même point.	mernationale dans la
				tionale remise à l'administration.
b. En ce qui concerne tes séquence	es de nucléotides d	ou d'acides aminés divulgu	iées dans la demand	e internationale (le cas échéant)
la recherche internationale a été contenu dans la demande	effectuée sur la base	e du listage des séquences :	:	
<u> </u>		s forme echte. us forme déchiffrable par ord	linateur.	
remis ultérieurement à l'a				
		forme déchiffrable par ordina	ateur.	
	uelle le listage des s	équences présenté par écrit		ent ne vas pas au-delà de la
	uelle les informations	s enregistrées sous forme de	échiffrable par ordina	teur sont identiques à celles
2. Il a été estimé que certa	ines revendication	ıs ne pouvaient pas faire l'	'objet d'une recherc	:he (voir le cadre I).
3. Il y a absence d'unité de				
4. En ce qui concerne le titre ,	multi m ded to t	lo dánacas		
le texte est approuvé tel d				
Le texte a été établi par l'	auministration et a l	a terieur sulvante:		
5. En ca qui concerna l'abréré				
5. En ce qui concerne l'abrégé, le texte est approuvé tel d	gu'il a été remis par	le déposant		
le texte (reproduit dans le	e cadre III) a été étal	bli par l'administration confo	rmément à la règle 3	8.2b). Le déposant peut
présenter des observation de recherche internationa	ns à l'administration	dans un delai d'un mois à c	compter de la date d'	expédition du présent rapport
6. La figure des dessins à publier avec		re n°	==-	
suggérée par le déposan	nt.			Aucune des figures
parce que le déposant n'				n'est à publier.
parce que cette figure ca	ıractérise mieux l'inv	ention.		

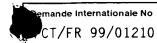
		•	



		CT/FR 99	/01210
A. CLASSE CIB 6	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE B01J23/06 B01D53/56 B01D53/94		
Selon la clas	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classific	ation nationale et la CIB	
B. DOMAIN	IES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentat CIB 6	ion minimale consultée (système de classification suivi des symboles d B01J B01D C01F	de classement)	
	ion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où		
Base de dor	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (r	nom de la base de données, et si réalisab	le, termes de recherche utilisés)
C. DOCUME	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant. l'indication	des passages pertinents	no. des revendications visées
Х	DATABASE WPI Section Ch, Week 9532		1-5,7,8
Α	Derwent Publications Ltd., London, Class E19, AN 95-243517 XP002091267 & JP 07 149519 A (KAWAKEN FINE CHE LTD), 13 juin 1995 (1995-06-13) abrégé	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	10,12,14
X Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	χ Les documents de familles de br	evets sont indiqués en annexe
"A" docume consid "E" docume ou apr "L" docume priorite autre c "O" docume une ey	ent définissant l'état général de la technique, non léré comme particulièrement pertinent ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international est tette date ent pouvant jeter un doute sur une revendication de é ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à réposition ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	document ultérieur publié après la date de priorité et n'appartenenant par technique pertinent, mais cité pour co ou la théorie constituant la base de l'étre considérée comme nouvelle ou c'inventive par rapport au document particulièrement pertinent; l'edocument particulièrement pertinent; l'ne peut être considérée comme impliforsque le document est associé à ur documents de même nature, cette co pour une personne du métier.	as à l'état de la omprendre le principe invention inven tion revendiquée ne peut comme impliquant une activité insidéré isolément inven tion revendiquée iquant une activité inventive i ou plusieurs autres imbinaison étant évidente
Date à laque	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport	de recherche internationale
<u> </u>	août 1999	24/08/1999	
Nom et adre	esse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	Fonctionnaire autorisé	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nt. Fax: (+31-70) 340-3016	Zuurdeeg, B	

1





C (quita) Di	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	99/01210
Catégorie	Identification des documents cités, avec.le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 8, 26 août 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method"	1-5,7,8
Α	XP002091651	10,12,14
^	abrégé & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, 	
A	VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl2O4" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286	1-5,7,8, 10,12-15
	DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1	
Α	OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area A1203-ZnA1204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650	1-5,7,8, 10,12, 14,15
А	EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47	1,16-20
Α	US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL) 9 septembre 1975 (1975-09-09) 	

1



Renseignements relatifs

mbres de familles de brevets

mande Internationale No

Document brevet cité au rapport de recherch		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 7149519	Α	13-06-1995	AUCUN	
EP 0676232	А	11-10-1995	FR 2718371 A AU 699947 B AU 1624595 A BR 9501501 A CA 2146601 A CN 1113452 A HU 71068 A JP 7284662 A US 5736114 A US 5876681 A	13-10-1995 17-12-1998 26-10-1995 07-11-1995 09-10-1995 20-12-1995 28-11-1995 31-10-1995 07-04-1998 02-03-1999
US 3904553	Α	09-09-1975	AUCUN	





.

.

Translation



\mathbb{PCT}

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	T			
Applicant's or agent's file reference R 98071	FOR FURTHER ACT	ON See Notif	ication of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No.	International filing date (lay/month/year)	Priority date (day/month/year)	
PCT/FR99/01210	21 May 1999 (2	1.05.99)	26 May 1998 (26.05.98)	
International Patent Classification (IPC) or n B01J 23/06	ational classification and II	С		
Applicant	RHODIA CH	IMIE		
This international preliminary example in the analysis of	mination report has been pplicant according to Article	prepared by this 236.	International Preliminary Examining	
2. This REPORT consists of a total of	sheets, inc	uding this cover	sheet.	
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of sheets.				
	Silection slice	.		
3. This report contains indications relat	ting to the following items:		-	
I Basis of the report				
II Priority				
III Non-establishment	of opinion with regard to n	ovelty, inventive	step and industrial applicability	
IV Lack of unity of in	vention			
V Reasoned statemen	nt under Article 35(2) with nations supporting such sta	egard to novelty, ement	inventive step or industrial applicability;	
VI Certain documents	cited			
VII Certain defects in t	he international application			
VIII Certain observation	ns on the international appli	ation		
Date of submission of the demand	Da	e of completion o	of this report	
22 December 1999 (22.)	12.99)	30	June 2000 (30.06.2000)	
Name and mailing address of the IPEA/EP	Au	horized officer		
Facsimile No.	Te	ephone No.		



international application No.

PCT/FR99/01210

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I. Basis of the report		
1. This report has been drawn under Article 14 are referred to	on the basis of (Replacement sheet o in this report as "originally filed"	is which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
the internationa	al application as originally filed.	
the description,	, pages1-15	_, as originally filed,
	pages	_, filed with the demand,
	pages	, filed with the letter of,
	pages	, filed with the letter of
the claims,	Nos. 1-20	_ , as originally filed,
_	Nos.	, as amended under Article 19,
	Nos.	_, filed with the demand,
	Nos.	, filed with the letter of,
	Nos.	, filed with the letter of
the drawings,	sheets/fig	_ , as originally filed,
	sheets/fig	_, filed with the demand,
	sheets/fig	_ , filed with the letter of ,
	sheets/fig	, filed with the letter of
2. The amendments have result	ted in the cancellation of:	
the description,	pages	
the claims,	Nos	
the drawings,		
_		
This report has been e to go beyond the discl	stablished as if (some of) the am osure as filed, as indicated in the	endments had not been made, since they have been considered supplemental Box (Rule 70.2(c)).
4 4 182		
4. Additional observations, if no	ecessary:	

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

v.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims	6, 9-20	YES
	Claims	1-5. 7. 8	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-20	NO
Industrial applicability (IA)	— Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents

D1: Patent Abstracts of Japan, abstract of JP-A-07

Document D1 has not been cited in the international search report. A copy of said document is annexed.

D2: Chemical Abstracts, vol. 115, no. 8, 26/08/1991. Abstract no. 77073; XP002091651.

D3: M. A. Valenzuela et al. J. Of Sol-Gel Science and Technology, 8, 107-110 (1997)

D4: C. Otero Arean et al., Microporous Materials 8, 187-192 (1997).

- 2. The subject matter of Claims 1 and 7 does not meet the requirements of PCT Article 33(2) for the following reasons:
- 2.1 D1 describes a zinc aluminate synthesised from aluminium alkoxyde, with a specific surface of 100 to $400~\text{m}^2/\text{g}$ (see D1: abstract).

		ŧ

- 2.2 D2 describes a zinc aluminate synthesised from aluminium alkoxyde, with a specific surface of 290 m^2/g (see D2: abstract).
- 2.3 The applicant's attention is drawn to the fact that the subject matter of Claim 1 is a zinc aluminate **as** such which has a specific surface of at least 85 m²/g. The fact that said aluminate has been obtained following calcination at 800°C for 8 hours is not considered a product feature but a method feature, and cannot therefore serve to distinguish the subject matter of Claim 1 from D1 and D2.

Consequently, the subject matter of Claims 1 and 7 is not novel (PCT Article 33(2)).

- 3. The additional technical features contained in dependent Claims 2-6 and 8 and 9 are either known from D1 and/or D2, or form part of standard practice for a person skilled in the art. Therefore, the subject matter of said claims does not meet the criterion of novelty and/or inventive step of PCT Article 33(2) and (3).
- 4. The subject matter of Claim 10 does not meet the requirements of PCT Article 33(3) for the following reasons:
- 4.1 D1 is considered the closest prior art (D1: see paragraph 2.1).
- 4.2 The subject matter of Claim 10 differs from D1 in that the zinc aluminate is obtained in the presence of water. D1 uses an alcohol-based solvent (glycol;

	ξ
, <u> </u>	 •

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

see D1, abstract). The applicant's attention is drawn to the fact that the subject matter of Claim 10 mentions neither the temperature nor the duration of calcination.

4.3 The applicant's attention is drawn to the fact that the subject matter of Claim 10 does not solve any technical problem in relation to D1: the zinc aluminate obtained according to the method described in D1 has a specific surface of 100 to 400 m^2/g (see paragraph 2.1).

An inventive step cannot therefore be recognised (PCT Article 33(3)).

- The additional technical features contained in Claim 11 (the presence of an additive) and in dependent Claims 12-15 are either known from the prior art (see paragraph 2) or fall within the scope of standard practice for a person skilled in the art. Therefore, the subject matter of said claims does not meet the criterion of inventive step of PCT Article 33(3).
- of product Claims 1-9, the use of said products in gas processing methods in order to reduce nitrogen oxide emissions (e.g. with regard to exhaust gases), which corresponds to standard practice for a person skilled in the art, cannot be considered to involve an inventive step.

Hence, an inventive step cannot be recognised in the subject matter of Claims 16-20 (PCT Article 33(3)).

			;
•			•
	٠, 		



VII.	Certain	defects	in	the	international	application
------	---------	---------	----	-----	---------------	-------------

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not outline the relevant prior art set forth in documents D1 and D3 and does not cite these documents.

		•
	•	
		_

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The present application does not meet the requirements of PCT Article 6 for the following reasons:

- 1. Claims 7 and 8 do not meet the requirements of PCT Article 6, as the subject matter for which protection is sought has not been clearly defined. The subject matter of said claims is a precursor zinc aluminate composition, characterised in that it is capable of forming a zinc aluminate with a specific surface of at least 85 m²/g. Thus, Claims 7 and 8 attempt to define the precursor composition in terms of the result to be achieved, which simply amounts to stating the basic problem that the invention aims to solve. The technical features required (e.g. the nature of the zinc and aluminium compounds) to achieve this result are lacking (see PCT Guidelines, PCT, Section IV, III-4.7).
- 2. Claims 1, 7, 10 and 11 are unclear, since they do not specify in which atmosphere calcination takes place (PCT Article 6).
- 3. Claim 4 is not supported by the description, as is required by PCT Article 6. None of the catalysts described in the examples has a specific surface of at least $70 \text{ m}^2/\text{g}$ following calcination at 1000°C for a period of 6 hours.

.

WO 99/61150 PCT/FR99/01210

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT 1999

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Date d'expédition (iour/mois/appée)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DUBRUC, Philippe Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex

FRANCE

Référence du dossier du déposan R 98071	t ou du mandataire	,	VIS IMPORTANT
Demande internationale no PCT/FR99/01210	Date du dépôt internati 21 mai 1999 (2		Date de priorité (jour/mois/année) 26 mai 1998 (26.05.98)

 Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants: CN,EP,JP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date: BR,CA,MX,NO,ZA

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 02 décembre 1999 (02.12.99) sous le numéro WO 99/61150

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, **la demande d'examen préliminaire international** doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre Il ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38



C#5

-7 FFY 2000

PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DUBRUC, Philippe Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

27 janvier 2000 (27.01.00)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 98071

INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no PCT/FR99/01210

Date du dépôt international (jour/mois/année)

Date de priorité (jour/mois/année)

21 mai 1999 (21.05.99)

26 mai 1998 (26.05.98)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

 Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

EP:AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE

National :BR,CA,CN,JP,KR,NO,US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

National : MX, ZA

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

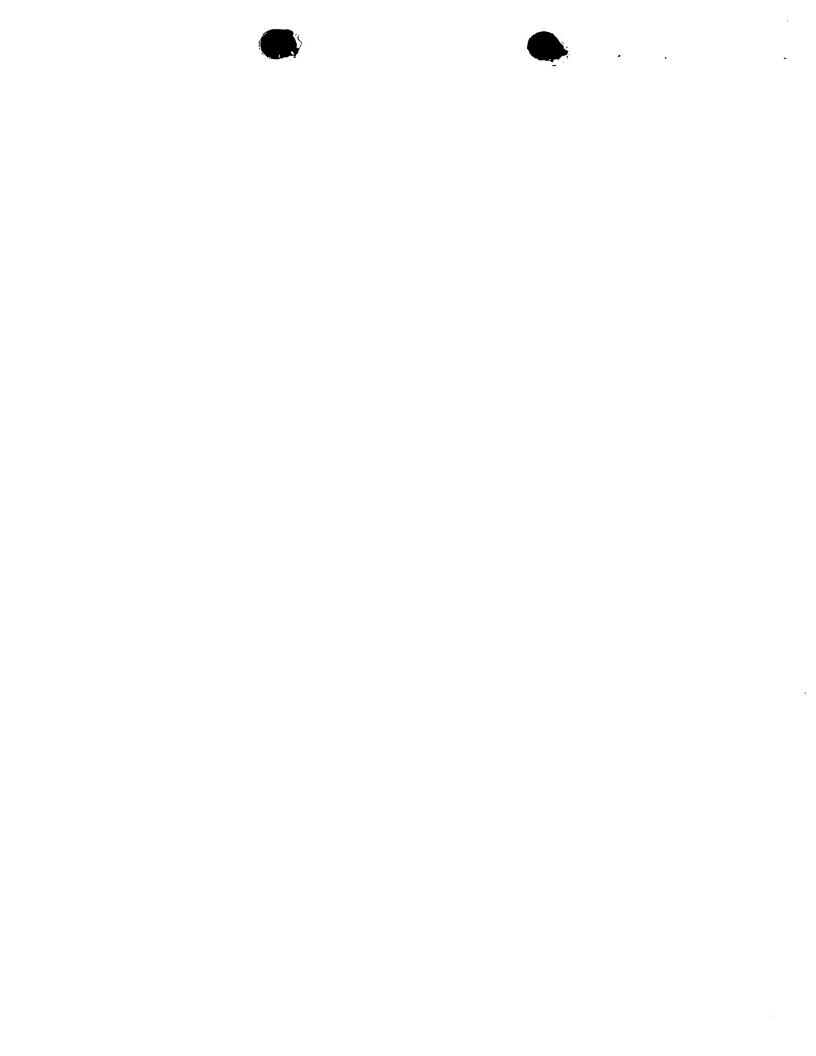
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse Fonctionnaire autorisé:

Jean-Marie McAdams



no de télécopieur (41-22) 740.14.35

no de téléphone (41-22) 338.83.38



PCT

WIPO

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

mandat R 980	taire	aos	sier du deposant ou du	POUR SUITE A DO	NNER		cation de transmission du rapport d'examen international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Deman	de int	ernat	ionale n°	Date du dépot internation	al <i>(jour/m</i> e	ois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)	
PCT/F	FR99	/012	210	21/05/1999			26/05/1998	
Classifi B01J2			rnationale des brevets (CIB)	ou à la fois classification n	ationale e	t CIB		
Déposa	ant							
RHOD	DIA C	ни	ΛΕ.et.al.					
	international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.							
2. C	e RAI	PPO	RT comprend 7 feuilles,	y compris la présente fe	euille de	couverture.	·	
	 □ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT). Ces annexes comprennent feuilles. 							
3. Le	e prés	sent	rapport contient des indi	ications relatives aux po	ints suiv	ants:		
	١	Ø	Base du rapport					
İ	11	_	Priorité					
	III	Ш	Absence de formulation d'application industrielle		uveautė,	l'activité in	ventive et la possibilite	
	IV		Absence d'unité de l'inv				*	
	٧	⊠		lon l'article 35(2) quant a e; citations et explication			vité inventive et la possibilité déclaration	
İ	VI		Certains documents cit	és				
1	VII	\boxtimes	Irrégularités dans la de	mande internationale				
\	VIII	⊠	Observations relatives	à la demande internatio	nale			
Date d interna			tion de la demande d'exame	en préliminaire	Date d'a	chèvement d	u présent rapport	
22/12	2/19 9	9			30.06.20	000		

Fonctionnaire autorisé

Nº de téléphone +49 89 2399 8339

Thomasson, P



Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

Nom et adresse postale de l'administration chargée de

Office européen des brevets

Fax: +49 89 2399 - 4465

l'examen préliminaire international:

D-80298 Munich

•
ı
a a





Demande internationale n° PCT/FR99/01210

I.	Bas	e du rapport		
1.	l'off rapj	ice récepteur en rép	onse à une invitation faite conformém	s feuilles de remplacement qui ont été remises à ent à l'article 14 sont considérées, dans le présent s en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent
	Des	cription, pages:		
	1-1!	5	version initiale	
	Rev	vendications, N°:		
	1-20	0	version initiale	
2.	Les	modifications ont e	ntrainé l'annulation :	
		de la description,	pages :	
		des revendications		
		des dessins,	feuilles :	
3.				taines) des modifications, qui ont été considérées été déposé, comme il est indiqué ci-après
4.	Obs	servations complém	entaires, le cas échéant :	
٧.			elon l'article 35(2) quant à la nouve elle; citations et explications à l'app	auté, l'activité inventive et la possibilité ui de cette déclaration
1.	Déc	claration		
	Not	ıveauté	Oui : Revendications Non : Revendications	

Oui: Revendications Non: Revendications 1-20

Non: Revendications

Possibilité d'application industrielle Oui : Revendications 1-20

Formulaire PCT/IPEA/409 (cadres I-VIII, feuille 1) (janvier 1994)

Activité inventive

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/01210

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

			î
			-
		, , '	

3

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

Concernant | point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cett déclaration

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: Patent Abstracts of Japan: abstract of JP-A-07 149 519

Le document D1 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international. Une copie de ce document est jointe en annexe.

D2: Chemical Abstracts, vol. 115, no. 8, 26/08/1991 Abstract no. 77073; XP002091651

D3: M. A. Valenzuela et al.; J. of Sol-Gel Science and Technology 8, 107-110 (1997)

D4: C. Otero Areán et al.; Microporous Materials 8, 187-192 (1997)

- 2. L'objet des revendications 1 et 7 ne remplit pas les conditions de l'article 33(2) PCT pour les raisons suivantes:
- 2.1 D1 décrit un aluminate de zinc synthétisé à partir d'alcoxyde d'aluminium et possédant une surface spécifique de 100-400 m²/g (voir D1: résumé).
- 2.2 D2 décrit un aluminate de zinc synthétisé à partir d'alcoxyde d'aluminium et possédant une surface spécifique de 290 m²/g (voir D2: résumé).
- 2.3 L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet revendiqué dans la revendication 1 est un aluminate de zinc **en tant que tel** qui possède une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. Le fait que cet aluminate ait été obtenu après calcination à 800°C pendant 8 h n'est pas considéré comme étant une caractéristique de produit, mais de procédé, et ne peut donc être utilisé pour distinguer l'objet de la revendication 1 de D1 et D2.

					7
		*			
		•			
	•				
			¥		
i.					
				(9)	

7

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

Par conséquent l'objet des revendications 1 et 7 n'est pas nouveau (article 33(2) PCT).

- 3. Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans les revendications dépendantes 2-6 et 8-9 sont soit connues de D1 et/ou D2, soit entrant dans le cadre de la pratique courante pour la personne du métier, l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas le critère de nouveauté et/ou d'activité inventive de l'article 33(2)-(3) PCT.
- 4. L'objet de la revendication 10 ne remplit pas les conditions de l'article 33(3) PCT pour les raisons suivantes:
- 4.1 D1 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche (D1: voir § 2.1).
- 4.2 L'objet de la revendication 10 diffère de D1 en ce que la formation de l'aluminate de zinc s'effectue en présence d'eau. D1 opère en solvant alcoolique (glycol; voir D1: résumé). L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet de la revendication 10 ne mentionne ni température ni durée de calcination.
- 4.3 L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet de la revendication 10 ne résout aucun problème technique par rapport à D1. En effet l'aluminate de zinc obtenu selon le procédé décrit dans D1 possède une surface spécifique de 100 à 400 m²/g (voir § 2.1).

L'activité inventive ne peut donc être reconnue (article 33(3) PCT).

- 5. Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans la revendication 11 (présence d'un additif) et dans les revendications dépendantes 12-15 sont soit connues de l'art antérieur (voir § 2), soit entrant dans le cadre de la pratique courante pour la personne du métier, l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas non plus le critère d'activité inventive de l'article 33(3) PCT.
- 6. En raison du manque de nouveauté et/ou d'activité inventive des revendications de produit 1-9, l'utilisation des dits produits dans des procédés de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxydes d'azote (par exemple en ce qui concerne

			ì		•
_					
			4		
		· .			

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

les gaz d'échappement), ce qui correspond à une pratique courante de l'homme du métier, ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive.

Ainsi l'activité inventive de l'objet des revendications 16-20 ne peut être reconnue (article 33(3) PCT).

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1 et D3 et ne cite pas ces documents.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

La présente demande ne remplit pas les conditions de l'article 6 PCT pour les raisons suivantes:

- Les revendications 7-8 ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, 1. dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est recherchée n'est pas clairement défini. Ces revendications ont pour objet une composition précurseur d'un aluminate de zinc, caractérisée en ce qu'elle est susceptible de former un aluminate de zinc présentant une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. Ainsi les revendications 7 et 8 tentent de définir la composition précurseur par le résultat à atteindre, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention. Les caractéristiques techniques nécessaires (par exemple la nature des composés du zinc et de l'aluminium) pour parvenir à ce résultat sont manquantes (voir les Directives concernant l'examen préliminaire international selon le PCT, Section IV, III-4.7).
- Les revendications 1, 7, 10 et 11 ne sont pas claires car elles ne précisent pas 2. l'atmosphère sous laquelle s'effectue la calcination (article 6 PCT).

F

RAPPORT D'EXAMEN Demande internationale n° PCT/FR99/01210 PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

3. La revendication 4 ne se fonde pas sur la description comme l'exige l'article 6 PCT. En effet aucun des catalyseurs décrits dans les exemples ne possède une surface spécifique d'au moins 70 m²/g après calcination à 1000°C pendant 6 heures.

				, j	•
			4,		
		7			
,					

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGEE DE

L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

-3 JUIL 2000

Destinataire:

DUBRUC, P.

RHODIA SERVICES Dir. Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer

F-92408 COURBEVOIE CEDEX

FRANCE

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition

(jour/mois/année)

30.06.2000

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 98071

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No. PCT/FR99/01210

Date du dépot international (jour/mois/année)

21/05/1999

Date de priorité (jour/mois/année)

26/05/1998

Déposant

RHODIA CHIME.et.al.

- 1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
- 2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
- 3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Losrqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'adminstration chargée de l'examen préliminaire international

> Office européen des brevets D-80298 Munich

Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Gregoire, J-P

Tél.+49 89 2399-8041



		,
		,

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence d mandataire R 98071	u dossier du déposant ou du	POUR SUITE A DONN	voir la not ER préliminai	tification de transmission du rapport d'examen ire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande in	ernationale n°	Date du dépot international (j	our/mois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)
PCT/FR99	9/01210	21/05/1999		26/05/1998
Classification B01J23/0		CIB) ou à la fois classification nation	nale et CIB	
Déposant				
RHODIA	CHIME.et.al.			
1. Le pré interna	sent rapport d'examen pré tional, est transmis au dé	liminaire international, établi p posant conformément à l'article	ar l'administara e 36.	ation chargée de l'examen préliminaire
2. Ce RA	PPORT comprend 7 feuill	es, y compris la présente feuill	e de couvertur	e.
ét l'a ac	é modifiées et qui servent	de base au présent rapport ou 'examen préliminaire internatio	de feuilles coi	des revendications ou des dessins qui ont ntenant des rectifications faites auprès de gle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions
3. Le pré	☑ Base du rapport☐ Priorité	indications relatives aux points		
111	 Absence de formula d'application industr 	tion d'opinion quant à la nouve ielle	auté, l'activité	inventive et la possibilité
IV	☐ Absence d'unité de	l'invention		
V	 Déclaration motivée d'application industr 	selon l'article 35(2) quant à la ielle; citations et explications à	nouveauté, l'a l'appui de cett	ctivité inventive et la possibilité le déclaration
VI	☐ Certains documents	cités		
VII	🛮 Irrégularités dans la	demande internationale		
VIII	○ Observations relative	es à la demande international	Э	
Date de pré internationa	sentation de la demande d'ex le	amen préliminaire Da	ate d'achèvemen	t du présent rapport
22/12/19	99	30	.06.2000	
	esse postale de l'administratio éliminaire international: Office européen des brevets	,, o, na. goo do	nctionnaire auto	risé
	D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 52	Ti	nomasson, P	

N" de téléphone +49 89 2399 8339

Fax: +49 89 2399 - 4465

		• •	•, • ,

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/01210

 Base du rappor 	u rappor	du	Base	۱.
------------------------------------	----------	----	------	----

1.	Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.):										
	Des	Description, pages:									
	1-15 version ir			le							
	Rev	endications, N°:									
	1-20)	version initia	le							
2.	Les	modifications ont er	ntrainé l'annu	ulation :							
		de la description,	pages :								
		des revendications	, n ^{os} :								
		des dessins,	feuilles :								
3.		Le présent rapport comme allant au-d (règle 70.2(c)) :	a été formul elà de l'expo	é abstra sé de l'	action faite (de ce invention tel qu'il a	rtaines) des modifications, qui ont été considérées a été déposé, comme il est indiqué ci-après					
4.	Obs	servations complém	entaires, le c	as éch	éant :						
V.	. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration										
1.	Dé	claration									
	No	uveauté		Oui : Non :	Revendications Revendications	6, 9-20 1-5, 7, 8					
	Act	ivité inventive		Oui : Non :	Revendications Revendications	1-20					
	Po	ssibilité d'applicatior	n industrielle		Revendications Revendications	1-20					

		•	u »	·. · .
				_

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concemant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

		10	Ti a Pi	·. · .
			•	

RAPPORT D'EXAMEN

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive t la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: Patent Abstracts of Japan: abstract of JP-A-07 149 519

Le document D1 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international. Une copie de ce document est jointe en annexe.

D2: Chemical Abstracts, vol. 115, no. 8, 26/08/1991 Abstract no. 77073; XP002091651

D3: M. A. Valenzuela et al.; J. of Sol-Gel Science and Technology 8, 107-110 (1997)

D4: C. Otero Areán et al.; Microporous Materials 8, 187-192 (1997)

- L'objet des revendications 1 et 7 ne remplit pas les conditions de l'article 33(2) PCT pour les raisons suivantes:
- 2.1 D1 décrit un aluminate de zinc synthétisé à partir d'alcoxyde d'aluminium et possédant une surface spécifique de 100-400 m²/g (voir D1: résumé).
- 2.2 D2 décrit un aluminate de zinc synthétisé à partir d'alcoxyde d'aluminium et possédant une surface spécifique de 290 m²/g (voir D2: résumé).
- 2.3 L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet revendiqué dans la revendication 1 est un aluminate de zinc en tant que tel qui possède une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. Le fait que cet aluminate ait été obtenu après calcination à 800°C pendant 8 h n'est pas considéré comme étant une caractéristique de produit, mais de procédé, et ne peut donc être utilisé pour distinguer l'objet de la revendication 1 de D1 et D2.

		į		
			•	

Par conséquent l'objet des revendications 1 et 7 n'est pas nouveau (article 33(2) PCT).

- Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans les revendications 3. dépendantes 2-6 et 8-9 sont soit connues de D1 et/ou D2, soit entrant dans le cadre de la pratique courante pour la personne du métier, l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas le critère de nouveauté et/ou d'activité inventive de l'article 33(2)-(3) PCT.
- L'objet de la revendication 10 ne remplit pas les conditions de l'article 33(3) PCT pour 4. les raisons suivantes:
- 4.1 D1 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche (D1: voir § 2.1).
- 4.2 L'objet de la revendication 10 diffère de D1 en ce que la formation de l'aluminate de zinc s'effectue en présence d'eau. D1 opère en solvant alcoolique (glycol; voir D1: résumé). L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet de la revendication 10 ne mentionne ni température ni durée de calcination.
- 4.3 L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet de la revendication 10 ne résout aucun problème technique par rapport à D1. En effet l'aluminate de zinc obtenu selon le procédé décrit dans D1 possède une surface spécifique de 100 à 400 m²/g (voir § 2.1).
 - L'activité inventive ne peut donc être reconnue (article 33(3) PCT).
- Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans la revendication 11 5. (présence d'un additif) et dans les revendications dépendantes 12-15 sont soit connues de l'art antérieur (voir § 2), soit entrant dans le cadre de la pratique courante pour la personne du métier, l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas non plus le critère d'activité inventive de l'article 33(3) PCT.
- En raison du manque de nouveauté et/ou d'activité inventive des revendications de 6. produit 1-9, l'utilisation des dits produits dans des procédés de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxydes d'azote (par exemple en ce qui concerne

•

les gaz d'échappement), ce qui correspond à une pratique courante de l'homme du métier, ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive.

Ainsi l'activité inventive de l'objet des revendications 16-20 ne peut être reconnue (article 33(3) PCT).

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1 et D3 et ne cite pas ces documents.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

La présente demande ne remplit pas les conditions de l'article 6 PCT pour les raisons suivantes:

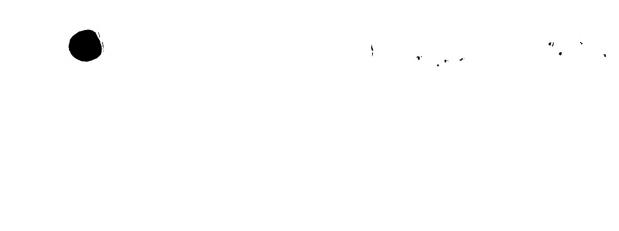
- Les revendications 7-8 ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est recherchée n'est pas clairement défini. Ces revendications ont pour objet une composition précurseur d'un aluminate de zinc, caractérisée en ce qu'elle est susceptible de former un aluminate de zinc présentant une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. Ainsi les revendications 7 et 8 tentent de définir la composition précurseur par le résultat à atteindre, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention. Les caractéristiques techniques nécessaires (par exemple la nature des composés du zinc et de l'aluminium) pour parvenir à ce résultat sont manquantes (voir les Directives concernant l'examen préliminaire international selon le PCT, Section IV, III-4.7).
- Les revendications 1, 7, 10 et 11 ne sont pas claires car elles ne précisent pas 2. l'atmosphère sous laquelle s'effectue la calcination (article 6 PCT).





RAPPORT D'EXAMEN Demande internationale n° PCT/FR99/01210 PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

3. La revendication 4 ne se fonde pas sur la description comme l'exige l'article 6 PCT. En effet aucun des catalyseurs décrits dans les exemples ne possède une surface spécifique d'au moins 70 m²/g après calcination à 1000°C pendant 6 heures.





Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

07149519

PUBLICATION DATE

13-06-95

APPLICATION DATE

24-12-91

APPLICATION NUMBER

03356364

APPLICANT: NAGASE & CO LTD;

INVENTOR: OTSU HIROYUKI;

INT.CL.

C01G 15/00 C01G 9/00

TITLE

PRODUCTION OF SPINEL-TYPE

DOUBLE OXIDE

C Ha

II

ABSTRACT :

PURPOSE: To obtain a spinel-type double oxide useful as a catalyst carrier by heating a specific aluminum or gallium compound together with zinc acetate in a glycol at a specific temperature.

CONSTITUTION: A spinel-type double oxide having small particle diameter and large surface area (e.g. average particle diameter of 4-10nm and BET surface area of 100-400m²/g) is produced by heating and reacting 2mol of an aluminum or gallium compound of formula I [M is AI or Ga; R₁ to R₃ are hydroxyl, a 1-20C alkoxyl, carboxyl or a group of formula II (R₄ is a 1-20C alkyl or an alkoxyl)] with 0.95-1.05mol of zinc acetate in a glycol at 210-350°C for about 2hr using an autoclave.

COPYRIGHT: (C) JPO



***** ***





(51) Classification internationale des brevets 6:		(11) Numéro de publication internationale: WO 99/61150
B01J 23/06, B01D 53/56, 53/94	A1	(43) Date de publication internationale: 2 décembre 1999 (02.12.99
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR (22) Date de dépôt international: 21 mai 1999 (,	0 (81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, ZA, breve européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
 (30) Données relatives à la priorité: 98/06610 26 mai 1998 (26.05.98) (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Dépumer, Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs/Déposants (US seulement): MEDOUIN, 6 [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvie, 8EGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget of F-92800 Puteaux (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, Courbevoie Cedex (FR). 	RH F-924 Catheri ux (Fl de L'Is	ne de la constant de

(54) Titre: ALUMINATE DE ZINC A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DE GAZ D'ECHAPPEMENT D'AUTOMOBILE

(57) Abstract

The invention concerns a zinc aluminate characterised in that it has, after calcination at 800 °C for 8 hours, a specific surface area of at least 85m²/g. The invention also concerns a precursor composition of said aluminate. The method for preparing the aluminate and the composition comprises the following steps: contacting in a solvent medium a salt, a zinc sol or alkoxide and an aluminium alkoxide; hydrolyzing the resulting mixture by adding an amount of water in excess relative to the aluminium alkoxide; recuperating the formed precipitate and optionally drying it, thereby obtaining the precursor composition; if required, calcining said precipitate, thereby obtaining the aluminate. Finally, the invention concerns the use of aluminate for treating motor vehicle exhaust gases.

(57) Abrégé

La présente invention concerne un aluminate de zinc qui est caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800 °C, 8 heures une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. L'invention concerne aussi une composition précurseur de cet aluminate. Le procédé de préparation de l'aluminate et de la composition comprend les étapes suivantes: on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium; on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium; on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur, le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminate. Enfin, l'invention concerne l'utilisation de l'aluminate dans un procédé de traitement de gaz d'échappement d'automobiles.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaīdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Моласо	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	Tj	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	υz	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KР	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

10

15

20

25

30

35

1

ALUMINATE DE ZINC A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DE GAZ D'ECHAPPEMENT D'AUTOMOBILE

RHODIA CHIMIE

La présente invention concerne un aluminate de zinc à surface spécifique élevée, une composition précurseur de cet aluminate, un procédé de préparation de cet aluminate et de cette composition et l'utilisation de l'aluminate dans un procédé de traitement de gaz, notamment de gaz d'échappement d'automobiles.

On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles ou d'installations industrielles constitue un problème important pour la protection de l'environnement. Pour les automobiles, on met en oeuvre notamment des catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Cependant, tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx de ces moteurs. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ce type de moteurs.

On a proposé pour ces moteurs des catalyseurs à base d'aluminium et de zinc sous forme spinelle. Ces catalyseurs doivent toutefois être encore améliorés car ils ne présentent pas des surfaces spécifiques très élevées à haute température. Or, la stabilité de cette surface, c'est à dire le fait de pouvoir conserver à haute température une surface importante, est un élément susceptible d'améliorer les performances des catalyseurs.

Il existe donc un besoin d'un catalyseur de type spinelle à surface spécifique élevée.

Dans ce but, l'aluminate de zinc de l'invention est caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures une surface spécifique d'au moins 85m²/g.

L'invention concerne aussi une composition précurseur d'un aluminate de zinc qui st caractérisée n ce qu'elle comprend des composés du zinc et d l'aluminium et en ce qu' lle est susceptible de former après calcination un aluminate de zinc, cet

10

15

20

25

30

35

aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures une surface spécifique d'au moins 85m²/g.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un aluminate ou d'une composition du type décrit ci-dessus, procédé qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on met en présence dans un milieu solvant un sel de zinc et un alcoxyde d'aluminium;
- on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
- le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminate.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

L'aluminate de l'invention est un aluminate de zinc. Il possède une structure de type spinelle ZnAl₂O₄. Il peut se présenter sous une ou plusieurs phases lacunaires ou excédentaires en zinc par rapport à ZnAl₂O₄, ces phases répondant aux formules Zn_{1-x}Al₂O_{4- δ} et Zn_{1+x}Al₂O_{4+ δ}, avec 0<x≤0,95. Les valeurs de x peuvent répondre plus paticulièrement aux relations suivantes : 0<x≤0,85, 0<x≤0,8 et plus particulièrement 0<x≤0,5. Enfin, x peut vérifier la relation 0,4≤x≤0,85. L'aluminate peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs. Ces additifs sont choisis parmi les éléments des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966). Par ailleurs, par terres rares on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Comme élément du groupe VIIA on peut mentionner plus particulièrement le manganèse; comme élément du groupe VIII, on peut citer notamment le fer; comme éléments du groupe IB, on peut mentionner plus particulièrement le cuivre et l'argent.

Ces additifs peuvent être notamment présents dans l'aluminate en substitution partielle du zinc ou de l'aluminium.

Une caractéristique de l'aluminate de l'invention est sa surface spécifique. On entend ici et pour le reste de la description par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminé par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodiqu "Th Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

15

20

25

30

35

Même après calcination à température élevée, l'aluminate de l'invention présente encore un niveau de surface important. Ainsi, après calcination à 800°C, 8 heures cette surface spécifique est d'au moins 85m²/g. Elle peut être d'au moins 90m²/g et plus particulièrement d'au moins 100m²/g, toujours après calcination à 800°C, 8 heures. Des valeurs d'au moins 120m²/g peuvent être atteintes.

Cette surface se maintient à des valeurs importantes à températures encore plus élevées puisque l'aluminate de l'invention peut présenter après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins $70\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $80\text{m}^2/\text{g}$. En outre, à 1000°C après une calcination de 6 heures, on peut observer des surfaces spécifiques d'au moins $50\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $70\text{m}^2/\text{g}$. Ceci signifie que la surface de l'aluminate est stable dans une large gamme de température. Les valeurs qui viennent d'être données ci-dessus s'entendent pour des calcinations sous air. On peut noter en plus que l'aluminate de l'invention présente une résistance élevée au vieillissement. On entend par là que dans des conditions particulières de calcination sa surface spécifique varie relativement peu. Ainsi, après calcination 6 heures à 1000°C dans un milieu $H_2\text{O}/N_2$ à 10% d' $H_2\text{O}$ en volume, la surface reste sensiblement identique à celle obtenue après calcination sous air à la même température et pour la même durée, à savoir d'au moins $50\text{m}^2/\text{g}$. On obtient les mêmes résultats pour une calcination dans un milieu $O_2/H_2\text{O}/N_2$ à 10% d' $H_2\text{O}$ et 10% d' O_2 en volume.

L'aluminate de l'invention peut présenter par ailleurs un volume poreux d'au moins 0,6ml/g, cette porosité est déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure. Les mesures ont été faites sur un appareil Micromeretics Auto Pore 9220 sur des poudres mises à dégazer pendant une nuit dans une étuve chauffée à 200°C. Les paramètres opératoires sont les suivants : Constante pénétromètre : 21,63, volume capillaire : 1,1, angle de contact : 140°. La porosité peut être plus particulièrement d'au moins 2ml/g et être par exemple comprise entre 2,5 et 3,5ml/g.

L'invention concerne aussi une composition précurseur de l'aluminate tel qu'il vient d'être décrit ci-dessus.

Cette composition comprend des composés du zinc et de l'aluminium et, le cas échéant, des composés des additifs mentionnés précédemment. La caractéristique principale de la composition précurseur est sa capacité à donner après calcination un aluminate de zinc. La température de calcination à partir de laquelle se forme l'aluminate est de 500°C environ. En outre, l'aluminate ainsi obtenu présente les caractéristiques données plus haut, c'est à dire que s'il est calciné à une température de 800°C pendant 8 heures, il conserve une surface spécifique élevée d'au moins $85m^2/g$, plus particulièrement d'au moins $90m^2/g$ et encore plus particulièrement d'au

moins 100m²/g. Bien entendu, toutes les valeurs de surface données plus haut au sujet de l'aluminate aux températures de 800°C et de 900°C s'appliqu nt aussi ici.

Le procédé de préparation de l'aluminate et de sa composition précurseur va maintenant être décrit.

5

10

15

20

25

30

35

La première étape de ce procédé consiste à mettre en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium avec éventuellement un sel, un sol ou un alcoxyde d'au moins un additif précité. Le sel ou l'alcoxyde de zinc, de même que le sel ou l'alcoxyde de l'additif doivent être solubles dans le milieu solvant. Le sel de zinc ou de l'additif est par exemple un sel inorganique comme un nitrate ou un chlorure ou encore un sel organique comme un citrate, un oxalate ou un acétate. L'alcoxyde d'aluminium peut être par exemple un éthoxyde, un butoxyde ou un isopropoxyde.

Le milieu solvant est choisi parmi tout milieu dans lequel le sel ou l'alcoxyde de zinc et l'alcoxyde d'aluminium sont solubles. Généralement, on utilise un solvant alcoolique. Comme solvant alcoolique, on peut mentionner les mono-alcools saturés et plus particulièrement ceux à chaîne courte (par exemple en C₈ au plus) comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol. Il est possible aussi d'utiliser les alcools insaturés et les polyalcools tels que par exemple l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'héxylène glycol, le propanediol, le butanediol. On peut aussi utiliser une cétone comme l'acétylacétone.

La mise en présence des réactifs dans le milieu solvant peut se faire d'une manière quelconque. Toutefois, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on met en présence le sel de zinc et l'alcoxyde d'aluminium en ajoutant à l'alcoxyde d'aluminium, qui constitue un pied de cuve, le sel de zinc dans le milieu solvant, c'est à dire préalablement dissous dans ce milieu.

On notera ici que, selon une autre variante de l'invention, il est possible de chauffer le mélange ainsi obtenu. Ceci permet de favoriser la dissolution des sels et de mieux contrôler l'étape suivante d'hydrolyse et de précipitation.

La deuxième étape du procédé de l'invention consiste à hydrolyser le mélange obtenu à l'étape précédente.

Cette hydrolyse se fait par addition d'eau au mélange. Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on effectue l'hydrolyse en utilisant une quantité d'eau en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium. Cet excès est déterminé par le rapport mole d'H₂O/mole d'alcoxyde d'aluminium. Généralement, ce rapport peut être d'au moins 6, plus particulièrement d'au moins 10 et encore plus particulièrement d'au moins 20. Toutefois, dans le cas de la préparation d'un aluminate déficitaire en zinc, ce rapport peut être plus faible. Plus précisément, dans le cas de la préparation d'un aluminate

10

15

20

25

30

35

présentant un rapport Zn/Al inférieur à 0,4, le rapport mole d'H₂O/mole d'alcoxyde d'aluminium peut être d'au moins 3, plus particulièrement d'au moins 4.

L'eau peut être apportée sous la forme d'un mélange eau-alcool, l'alcool pouvant être notamment choisi parmi ceux mentionnés plus haut au sujet du milieu solvant. On peut citer plus particulièrement l'éthanol.

L'hydrolyse entraîne la formation d'un précipité des éléments.

Le précipité obtenu est séparé du milieu réactionnel par tout moyen connu, notamment par centrifugation.

On peut laver le précipité si nécessaire.

Le précipité peut ensuite éventuellement être séché.

On obtient à ce stade la composition précurseur de l'invention. L'aluminate est préparé en calcinant le précipité (composition précurseur) à une température d'au moins 500°C.

On peut mentionner un autre procédé de préparation d'un aluminate ou d'un précurseur selon l'invention dans le cas où celui-ci comprend un additif du type mentionné plus haut. Ce procédé consiste à ajouter l'additif non pas pendant la synthèse de l'aluminate mais par imprégnation soit de la composition précurseur, par exemple le précipité séché, soit de l'aluminate lui-même, c'est à dire le précipité calciné. L'imprégnation se fait en utilisant une solution d'un sel de l'additif du type donné précédemment par exemple.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

L'invention concerne par ailleurs un procédé de traitement de gaz d'échappement de véhicules automobiles dans lequel on utilise un système catalytique comprenant un aluminate tel que décrit ci-dessus.

L'invention concerne aussi un procédé dans lequel on utilise un système catalytique comprenant ce même aluminate pour le traitement de gaz pouvant comprendre des oxydes d'azote en vue de la réduction des émissions de ces oxydes d'azote.

Les gaz susceptibles d'être traités dans ce cas sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

L'aluminate de l'invention s'applique ainsi au traitement des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène et qui contiennent des oxydes d'azote, en vue de réduire les émissions de ces oxydes. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire

15

20

25

30

35

pour la combustion stoechiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant en permanence un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique $\lambda=1$. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. En d'autres termes, l'aluminate de l'invention s'applique au traitement des gaz issus de systèmes du type décrit au paragraphe précédent et fonctionnant en permanence dans des conditions telles que λ soit toujours strictement supérieur à 1. Dans le cas des gaz présentant une teneur élevée en oxygène, l'aluminate de l'invention s'applique ainsi, d'une part, au traitement des gaz de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) généralement comprise entre 2,5 et 5% et, d'autre part, au traitement des gaz qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5 et 20%.

Les gaz contiennent un agent réducteur qui peut être un ou des hydrocarbures et une des réactions que l'on cherche à catalyser dans ce cas est la réaction HC (hydrocarbures) + NO_x.

Les hydrocarbures qui peuvent être utilisés comme agent réducteur pour l'élimination des NOx sont notamment les gaz ou les liquides des familles des carbures saturés, des carbures éthyléniques, des carbures acétyléniques, des carbures aromatiques et les hydrocarbures des coupes pétrolières comme par exemple le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butadiène, le benzène, le toluène, le xylène, le kérosène et le gaz oil.

Les gaz peuvent contenir aussi comme agent réducteur, des composés organiques contenant de l'oxygène. Ces composés peuvent être notamment les alcools du type par exemple alcools saturés comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol; les éthers comme l'éther méthylique ou l'éther éthylique; les esters comme l'acétate de méthyle et les cétones.

Les gaz peuvent contenir aussi à titre d'agent réducteur de l'ammoniaque.

Dans cette application au traitement des gaz, l'aluminate peut être utilisé dans des compositions catalytiques qui peuvent se présenter sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables, ces compositions pouvant comprendre l'aluminate de l'invention sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, comme, par exemple, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, SiO₂, ou leurs mélanges.

L'invention concerne aussi plus particulièrement un système catalytique pour les procédés de traitement de gaz décrits plus haut. Ce système est caractérisé en ce qu'il comprend un aluminate sur un substrat. Un tel système comprend généralement un

revêtement (wash coat) incorporant l'aluminate et un support du type décrit ci-dessus, le revêtement étant déposé sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

Les systèmes sont montés d'une manière connue dans les pots d'échappement des véhicules dans le cas de l'application au traitement des gaz d'échappement.

L'invention concerne aussi enfin l'utilisation d'un aluminate ou d'une composition précurseur tels que décrits ci-dessus pour la fabrication d'un tel système catalytique. Des exemples vont maintenant être donnés.

10 EXEMPLE 1

5

15

20

25

30

35

Cet exemple concerne la préparation de ZnAl₂O₄.

On utilise les matières premières suivantes :

Zn(NO₃)₂, 6 H₂O cristallisé, poids moléculaire : 297,47, à 99% de pureté

Tri-sec-butoxyde d'aluminium (C2H5CH2CH2O)3Al à 97% de pureté

Héxylène glycol (2-méthyl 2,4 pentanediol) à 99% de pureté

Ethanol absolu poids moléculaire : 46,07g; d : 0,79g/cm³

On dissout 1,25 mole du sel de zinc dans 1l d'héxylène glycol. On ajoute cette solution à 2,5 moles du tri-sec-butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur, en une seule fois sous forte agitation (500t/mn). On chauffe le mélange jusqu'à 70°C et on le maintient 2 heures à cette température. On ajoute ensuite un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) avec un débit de 5ml/mn. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. On sèche le précipité en étuve en couche mince à 70°C pendant 48h. On calcine enfin le produit. La montée en température se fait à 5°C/mn. On maintient ensuite la température en palier à la valeur et sur les durées données ci-dessous.

Après calcination 6 heures à 600°C, la surface spécifique du produit est de 136m²/g.

Après calcination 6 heures à 700°C, la surface spécifique du produit est de 125m²/g.

Après calcination 8 heures à 800°C, la surface spécifique du produit est de 115m²/g.

Après calcination 2 heures à 900°C, la surface spécifique du produit est de 101m²/g.

Après calcination 2 heures à 1000°C, la surface spécifique du produit est de 76m²/q et ell est de 53m²/g après 6 heures à la même température.

Après calcination 6 heures à 1000° C dans un milieu H_2O/N_2 à 10% d' H_2O en volume la surface reste égale à $53m^2/g$. On obtient le même résultat pour une

10

15

20

25

30

35

calcination 6 h ures à 1000°C dans un milieu $O_2/H_2O/N_2$ à 10% d' H_2O et 10% d' O_2 en volume.

EXEMPLE 2

Le précipité obtenu dans l'exemple 1 est sèché 48h à 70°C. Il est ensuite imprégné avec une solution de SnCl₂,2H₂O dissout dans l'éthanol La technique utilisée est l'imprégnation à sec. La quantité de Sn déposée est égale à 1,6% en poids par rapport à l'oxyde d'aluminate de zinc. Le produit ainsi obtenu est sèché en étuve 2h à 110°C puis calciné 8h à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 115 m²/g.

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne la préparation de ZnAl_{1.8}Ga_{0.2}O₄

On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre un solution de Ga(NO₃)₃ à 1,807 mol/l d=1,365g/cm³.

On dissout 1,25 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,25 mole de nitrate de gallium.

On ajoute cette solution à 2,25 mole de tri-sec- butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 25. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est sèché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 113 m²/g.

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne la préparation de Zn_{0.95}Ca_{0.05}Al₂O₄

On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre un solution de Ca(NO₃)₂. 4H₂O à 98% de pureté.

On dissout 1,19 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,06 mole de nitrate de calcium.

On ajoute cette solution à 2,5 mole de tri-sec-butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors un mélange au/éthanol (50/50 en volume) avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant

une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est sèché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 119 m²/g.

5

10

15

20

25

30

35

EXEMPLE 5

WO 99/61150

Cet exemple concerne la préparation de Zn_{0.95}Li_{0.05}Al₂O₄.

On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre un solution de Li(NO₃) à 99% pureté.

On dissout 1,19 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,06 mole de nitrate de lithium.

On ajoute cette solution à 2,5 mole de tri-sec- butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est sèché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 108 m²/g.

EXEMPLE 6

Cet exemple concerne un aluminate de formule ZnAl₂O₄ qui comprend de l'argent comme additif.

Le précipité obtenu dans l'exemple 1 est séché 48h à 70°C. Il est ensuite imprégné avec une solution de AgNO3 (99,8%). La technique utilisée est l'imprégnation à sec. La quantité d'argent déposée est égale à 1,6% en poids par rapport à l'oxyde d'aluminate de zinc. Le produit ainsi obtenu est séché en étuve 2h à 110°C puis calciné 8h à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 90 m²/g.

EXEMPLE 7

On procède comme dans l'exemple 1 pour la préparation d'aluminates de zinc présentant des rapports Zn/Al différents. On utilise les mêmes matières premières dans les proportions nécessaires. Pour les produits 7-1 à 7-3 le rapport mole d'H₂O/mole d'alcoxyde d'aluminium est de 28. Pour les produits 7-4 à 7-6 ce rapport est de 4. On donne ci-dessous les caractéristiques des produits préparés.

Produits	Formule	Surface spécifique (8h 800°C) en m²/g
. 7-1	Zn _{1,05} Al ₂ O ₄	88
7-2	Zn _{0,95} Al ₂ O ₄	92
7-3	Zn _{0,8} Al ₂ O ₄	140
7-4	Zn _{0,6} Al ₂ O ₄	102
7-5	Zn _{0,4} Al ₂ O ₄	139
7-6	Zn _{0,3} Al ₂ O ₄	110

EXEMPLE 8

Dans cet exemple les produits obtenus dans les exemples précédents sont testés pour évaluer leurs performances catalytiques.

On charge 0,2g du catalyseur en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume) :

10

20

25

30

5

- -NO = 300vpm
- $-C_3H_6 = 150vpm ou 450vpm$
- $-C_3H_8 = 150$ vpm ou 450vpm
- CO = 350 vpm
- $O_2 = 10\%$
- 15 CO₂ = 10%
 - $H_2O = 10\%$
 - $-N_2 = qsp 100\%$

Le débit global est de 30 NI/h.

La VVH est de l'ordre de 200000 h⁻¹.

Les signaux de HC ($C_3H_6+C_3H_8$), NO et NO_X ($NO_X = NO + NO_2$) sont enregistrés en permanence ainsi que la température dans le réacteur.

Le signal de HC est donné par un détecteur BECKMAN d'HC totaux, basé sur le principe de la détection par ionisation de flamme.

Les signaux de NO et NO_X sont donnés par un analyseur de NO_X ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimie-luminescence : il donne les valeurs de NO, NO_X et NO_2 , cette dernière étant calculée par différence des signaux de NO_X et NO.

L'activité catalytique est mesurée à partir des signaux HC, NO et NO_X en fonction de la température lors d'une montée en température programmée de 150 à 700°C à raison de 15°C/mn et à partir des relations suivantes :

- Le taux de conversion de NO (TNO) en % qui est donné par :

10

15

20

T(NO) = 100(NO°-NO)/ NO° avec NO° signal de NO à l'instant t = 0 qui correspond au signal de NO obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO est le signal de NO à l'instant t.

- Le taux de conversion de HC (THC) en % qui est donné par :

T (HC) = 100(HC°-HC)/HC° avec HC° signal de HC à l'instant t = 0 qui correspond au signal de HC obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et HC est le signal de HC à l'instant t.

- Le taux de conversion des NO_X (TNO_X) en % qui est donné par :

 $T(NO_X) = 100(NO_X^{\circ}-NO_X)/NO_X^{\circ}$ avec NO_X° signal de NO_X à l'instant t = 0 qui correspond au signal de NO_X obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO_X est le signal de NO_X à l'instant t.

On donne dans le tableau 1 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 8h à 800° C et pour un mélange réactionnel dans lequel NO = 300vpm, $C_3H_6 = C_3H_8 = 150\text{vpm}$, soit un rapport HC_1/NO de 3 (HC_1 étant exprimé en nombre de carbone soit ici $6\times150/300$).

Tableau 1

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NOx) (%)
350	0,6	1,1	1,3
400	1	2,1	2
450	6	8,8	7,9
500	24,8	23,3	23,7
550	46,4	44,5	44,3
600	75,6	59,5	59,4
650	99	28	25,8

On donne dans le tableau 2 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 8h à 800° C, pour un mélange réactionnel dans lequel NO = 300vpm, $C_3H_6 = C_3H_8 = 450$ vpm, soit un rapport HC_1/NO de 9.

Tableau 2

Température	T(HC)	T(NO)	T(NOx)
(°C)	(%)	(%)	(%)
350	0,8	0,2	1,4
400	1,8	0	1,4
450	7,5	4,8	6,2
500	29	32,1	32,8
550	50,9	71,5	70,9
600	71,9	87,9	86,4
650	95	69	63,9

On donne dans le tableau 3 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de 5 l'exemple 1 calciné 2h à 900°C et pour le même mélange réactionnel que dans l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

Tableau 3

Température	T(HC)	T(NO)	T(NOx)
(°C)	(%)	(%)	(%)
350	0,3	0	0
400	0,7	0	0
450	2,1	1,2	2
500	10,5	11	11,3
550	3,1	28,2	28,5
600	68,6	52,6	52,9
650	97,9	28,7	27,5

10

On donne dans le tableau 4 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 2h à 1000°C et pour le même mélange réactionnel que dans l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

Tableau 4

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NOx) (%)
350	0	0	0
400	0	0	0
450	1,3	1,5	1,2
500	9,4	12,5	12,2
550	34,1	37,6	37,5
600	80,9	51,7	51,2
650	100	21,5	18,3

On donne dans le tableau 5 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 2 calciné 2h à 800°C et pour le même mélange réactionnel que dans le premier cas du produit de l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

Tableau 5

10

5

Température	T(HC)	T(NO)	T(NOx)
(°C)	(%)	(%)	(%)
350	0	2,2	2,6
400	0,9	3,3	3,7
450	5,6	10,9	11,2
500	25	32	32,2
550	49	38,4	38,1
600	63,3	31,1	28,6
650	87,4	26,8	21,2

On donne dans le tableau 6 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 2 calciné 2h à 800° C pour un mélange réactionnel dans lequel NO = 300° pm, $C_3H_6 = C_3H_8 = 450^{\circ}$ pm, soit un rapport HC₁/NO de 9.

Tableau 6

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NOx) (%)
350	2,6	1,3	1,3
400	6,1	3,8	3,2
450	13,9	12,5	12,4
500	35,1	47,3	47,3
550	55,4	54,4	54,1
600	71,8	42	41,7
650	96,7	31,9	29,8

On donne dans le tableau 7 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 7 calciné 2h à 800°C et pour un mélange réactionnel avec un rapport HC₁/NO de 3. En outre, le produit est utilisé dans une quantité de 100mg de poudre avec 100mg de SiC.

10

15

Tableau 7

Température	T(HC)	T(NO)	T(NOx)
(°C)	(%)	(%)	(%)
350	2,6	2,1	2,6
400	2,9	1,4	2,1
450	4,8	4,2	4,2
500	21,1	26,6	26,2
550	63	46,4	45
600	90	34,5	30,1
650	98,9	24,5	7

On donne dans le tableau 8 ci-dessous, les % NOx maximaux obtenus, et la température correspondante, avec des produits de l'exemple 8 calcinés 2h à 800°C et pour un mélange réactionnel présentant un rapport HC₁/NO de 3. En outre, les produits sont utilisés dans une quantité de 100mg de poudre avec 100mg de SiC.



Tableau 8

Produits	% NOx et température
7-3	35% 620°C
7-4	38% 625°C
7-5	42% 600°C
7-6	46% 600°C

30

REVENDICATIONS

- 1- Aluminate de zinc, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 85m²/g.
 - 2- Aluminate de zinc selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 100m²/g.
- 3- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins 70m²/g, plus particulièrement d'au moins 80m²/g.
- 4- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 1000°C, 6 heures, une surface spécifique d'au moins 50m²/g, plus particulièrement d'au moins 70m²/g.
- 5- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 1000°C, 6 heures, dans un milieu H₂O/N₂ à 10% d'H₂O en volume, une surface spécifique d'au moins 50m²/g.
 - 6- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un additif choisi parmi les éléments des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.
 - 7- Composition précurseur d'un aluminate de zinc, caractérisée en ce qu'elle comprend des composés du zinc et de l'aluminium et en ce qu'elle est susceptible de former après calcination un aluminate de zinc, cet aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 85m²/g.
 - 8- Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est susceptible de former un aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 90m²/g, plus particulièrement d'au moins 100m²/g.
- 9- Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé d'un élément choisi parmi ceux des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.

WO 99/61150 PCT/FR99/01210

17

10- Procédé de préparation d'un aluminate selon l'une d s revendications 1 à 6 ou d'une composition précurseur selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium avec éventuellement un sel, un sol ou un alcoxyde d'au moins un additif précité;
 - on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la
 10 composition précurseur;
 - le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminate.
- 11- Procédé de préparation d'un aluminate comprenant un additif selon la revendication
 6 ou d'une composition précurseur comprenant un composé d'un élément selon la
 revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium;
 - on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
 - le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminate.
 - on imprègne la composition précurseur ou l'aluminate par une solution d'un sel de l'additif ou de l'élément précité.

25

5

- 12- Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on utilise comme milieu solvant un solvant alcoolique.
- 13- Procédé selon la revendication 10, 11 ou 12, caractérisé en ce qu'on ajoute l'eau sous la forme d'un mélange eau-alcool.
 - 14- Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'on met en présence le sel de zinc et l'alcoxyde d'aluminium en ajoutant à l'alcoxyde d'aluminium le sel de zinc dans le milieu solvant.

35

15- Procédé selon l'une d s r vendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'on calcine le précipité à une température d'au moins 500°C.

WO 99/61150 PCT/FR99/01210

- 16- Procédé d traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6.
- 5 17- Procédé de traitement de gaz d'échappement de véhicules automobiles, caractérisé en ce qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6.
- 18- Procédé de traitement de gaz de véhicules automobiles, caractérisé qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6, les gaz présentant une teneur élevée en oxygène.
- 19- Système catalytique pour la mise en oeuvre d'un procédé selon la revendication 16,
 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il comprend un aluminate selon l'une des revendications
 1 à 6 sur un substrat.
 - 20- Utilisation d'un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6 ou d'une composition précurseur selon l'une des revendications 7 à 9 pour la fabrication d'un système catalytique selon la revendication 19.

Inte onal Application No PCT/FR 99/01210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B01J23/06 B010 B01D53/94 B01D53/56 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J B01D CO1F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ' 1-5,7,8X DATABASE WPI Section Ch, Week 9532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-243517 XP002091267 & JP 07 149519 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 13 June 1995 (1995-06-13) 10,12,14 Α abstract -/--Patent family members are listed in annex. Х Further documents are listed in the continuation of box C. X Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the invention earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document. citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 24/08/1999 3 August 1999 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Zuurdeeg, B

Fax: (+31-70) 340-3016





	
	Relevant to claim No.
Citation of document, with indication, where appropriate, or the relevant passages	Theistail to daily No.
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 8, 26 August 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method" XP002091651	1-5,7,8
	10,12,14
abstract & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038,	
VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnA1204" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, column 2, line 3 - line 9 page 108, column 1, line 10 - page 109, column 1, line 4 table 1	1-5,7,8, 10,12-15
OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al203-ZnAl204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650	1-5,7,8, 10,12, 14,15
EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 October 1995 (1995-10-11) claims 1-9 column 1, line 25 - line 47	1,16-20
US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL) 9 September 1975 (1975-09-09)	
	26 August 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method" XP002091651 abstract & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl204" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, column 2, line 3 - line 9 page 108, column 1, line 10 - page 109, column 1, line 4 table 1 OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al203-ZnAl204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 October 1995 (1995-10-11) claims 1-9 column 1, line 25 - line 47

Inte onal Application No PCT/FR 99/01210

Patent document cited in search repo	rt	Publication date		t family ber(s)	Publication date
JP 7149519	Α	13-06-1995	NONE		
EP 0676232	A	11-10-1995	FR 2	718371 A	13-10-1995
2. 31.7222	, -		AU	699947 B	17-12-1998
			AU 1	.624595 A	26-10-1995
			BR 9	501501 A	07-11-1995
			CA 2	2146601 A	09-10-1995
			CN 1	.113452 A	20-12-1995
			HU	71068 A	28-11-1995
			JP 7	'284662 A	31-10-1995
			US 5	736114 A	07-04-1998
			US 5	876681 A	02-03-1999
US 3904553	Α	09-09-1975	NONE		

•

.

RAPPORT DE RECEZICHE INTERNATIONALE

∍ Internationale No

	•			1 1	PCT/FR 99	/01210	
A. CLASSE CIB 6	MENT DE L'OBJET DE LA B01J23/06	DEMANDE B01D53/56	B01D53/94	·			
	ssification internationale des			ation nationale et la CIB			
	IES SUR LESQUELS LA RE ion minimale consultée (syst			le classement)	····		
CIB 6	B01J B01D C		,	,			
Documental	tion consultée autre que la do	ocumentation minima	e dans la mesure où	ces documents relèvent	des domaines s	ur lesquels a porté la recherche	
Base de dor	nnees électronique consultée	au cours de la reche	rche internationale (r	nom de la base de donne	ėes, et si rėalisab	le, termes de recherche utilisés)	
	ENTS CONSIDERES COMM		ácháant l'indication :	toe nageagee notingsto		no. des revendications visées	
Catégorie 3	Identification des documer	its clies, avec, le cas	echeant, Indication C			no. des revendications visees	
X	DATABASE WPI Section Ch,	Week 9532				1-5,7,8	
	Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-243517 XP002091267 & JP 07 149519 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 13 juin 1995 (1995-06-13)						
Α	LID), 13 Jui	11 1995 (199	5 00 15)			10,12,14	
	abrégé					, ,	
			· /	'_ _			
			-/				
	L						
X Voir	la suite du cadre C pour la fi	n de la liste des docu	ments	X Les documents	de familles de br	evets sont indiqués en annexe	
"A" docume	s spéciales de documents cit ent définissant l'état général téré comme particulièrement	de la technique, non	"Т	date de priorité et n'a technique pertinent,	appartenenant pa mais cité pour co	emprendre le principe	
"E" docume	ent antérieur, mais publié à la	=	ational "X	ou la théorie constitu document particulière		nvention inven tion revendiquée ne peut	
"L" docume	rès cette date ent pouvant jeter un doute su		θ		me nouvelle ou d	comme impliquant une activité	
	á où cité pour déterminer la c citation ou pour une raison s			" document particulière ne peut être considé	ement pertinent; f	inven tion revendiquée quant une activité inventive	
	ent se référant à une divulga xposition ou tous autres moy		e, à	lorsque le document documents de même	t est associé à ur e nature, cette co		
	ent publié avant la date de de rieurement à la date de priori		is "8	pour une personne d document qui fait par		rmille de brevets	
<u> </u>	elle la recherche internationa		t achevée	Date d'expedition du	présent rapport	de recherche internationale	
3	août 1999			24/08/19	99		
Nom et adre	esse postale de l'administrati	•		Fonctionnaire autoris	sé		
	Office Européen des Br NL - 2280 HV Rijswijk		entiaan 2	_	_		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016				Zuurdeeg, B		

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No
PCT/FR 99/01210

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
atégorie *	Identification des documents cités, avec.le cas échéant. l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 8, 26 août 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method" XP002091651	1-5,7,8
4	abrégé & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038,	10,12,14
A	VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl2O4" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1	1-5,7,8, 10,12-15
A	OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al203-ZnAl204 mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650	1-5,7,8, 10,12, 14,15
A	EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47	1,16-20
A	US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL) 9 septembre 1975 (1975-09-09)	

RAPPORT DE RECERCHE INTERNATIONALE

Renselgnements relatifs membres de familles de brevets

Den : Internationale No PCT/FR 99/01210

Document brevet ci au rapport de recherc		Date de publication		mbre(s) de la le de brevet(s)	Date de publication
JP 7149519	Α	13-06-1995	AUCU	N	
EP 0676232	Α	11-10-1995	FR	2718371 A	13-10-1995
	• •		AU	699947 B	17-12-1998
			ΑU	1624595 A	26-10-1995
			BR	9501501 A	07-11-1995
			CA	2146601 A	09-10-1995
			CN	1113452 A	20-12-1995
			HU	71068 A	28-11-1995
			JP	7284662 A	31-10-1995
			US	5736114 A	07-04-1998
			US	5876681 A	02-03-1999
US 3904553	 А	09-09-1975	AUCU	 N	

į. , **